#### (19) 世界知的所有権機関 国際事務局



# - | 1881 | 1881 | 1881 | 1881 | 1881 | 1881 | 1881 | 1881 | 1881 | 1881 | 1881 | 1881 | 1881 | 1881 | 1881 | 1

#### (43) 国際公開日 2005 年10 月13 日 (13.10.2005)

**PCT** 

### (10) 国際公開番号 WO 2005/096041 A1

(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: G02F 1/13363, G03B 35/26 G02B 5/30,

6

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2005/005848

(22) 国際出願日:

2005 年3 月29 日 (29.03.2005)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ:

特願2004-099122 2004年3月30日(30.03.2004) JI

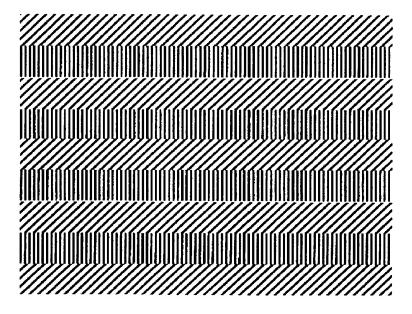
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 独立 行政法人産業技術総合研究所 (NATIONAL INSTI-TUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒1008921 東京都千代田区 霞ヶ関一丁目3番1号 Tokyo (JP). 日本化薬株式会 社 (NIPPON KAYAKU KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1028172 東京都千代田区富士見一丁目11番2号 Tokyo (JP).

- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 松永代作 (MATSUNAGA, Daisaku) [JP/JP]; 〒1080023 東京都港区芝浦4-4-27 Tokyo (JP). 橋本昌典 (HASHIMOTO, Masanori) [JP/JP]; 〒3430041 埼玉県越谷市千間台西1-18-1 Saitama (JP). ルスリムクリスチャン (RUSLIM, Christian) [ID/JP]; 〒3058565 茨城県つくば市東1-1-1 中央第5独立行政法人産業技術総合研究所つくばセンター内 Ibaraki (JP). 玉置敬(TAMAKI, Takashi) [JP/JP]; 〒3058565 茨城県つくば市東1-1-1 中央第5独立行政法人産業技術総合研究所つくばセンター内 Ibaraki (JP). 市村國宏(ICHIMURA, Kunihiro) [JP/JP]; 〒2260000神奈川県横浜市緑区藤ヶ丘2丁目23番16号 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 佐伯 憲生 (SAEKI, Norio); 〒1030027 東京都中央区日本橋三丁目 1 5 番 8 号アミノ酸会館ビル4階 Tokyo (JP).

/続葉有/

(54) Title: MICROPATTERN PHASE DIFFERENCE ELEMENT

(54) 発明の名称: マイクロパターン位相差素子



(57) Abstract: A micropattern phase difference element requiring no stretch processing and an extremely high positioning accuracy such as in cutting a film, and controlling the phase difference region with a width of micron unit, and its producing method. The micropattern phase difference element can be obtained by providing a liquid crystal or non-liquid crystal polymer thin film layer having photoactive groups on a substrate, performing orientation in a micropattern from, and then providing a double refraction layer in contact with the polymer thin film layer, thereby orienting double refraction molecules in the double refraction layer according to orientation of photoactive groups in the thin film. The phase difference element is used in a three-dimensional display, or the like.

WO 2005/096041 A1

# WO 2005/096041 A1

- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護 が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ,

BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),  $\exists - \neg \neg \lor \land$  (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

#### 添付公開書類:

#### 一 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される 各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語 のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約: 本発明のマイクロパターン位相差素子は、延伸処理を必要とせず、かつフィルムの切削切除などの極めて高い位置決め精度を必要とせず、位相差域をµ単位の幅で制御したマイクロパターン位相差素子及びその製造方法に関するもので、該位相差素子は、光活性基を有する液晶性又は非液晶性の高分子薄膜層を基板上に設け、ついでマイクロパターン状に配向処理を施した後、該高分子薄膜層に接して複屈折層を設けることにより、該複屈折層の複屈折分子が該薄膜における光活性基の配向に従って配向し、マイクロパターン位相差素子を得ることができる。該位相差素子は立体表示装置などに使用される。

WO 2005/096041 1 PCT/JP2005/005848

# 明細書

マイクロパターン位相差素子

### 技術分野

- [0001] 本発明は、新規なマイクロパターン位相差素子及びその製造方法、更にはマイクロパターン位相差素子を用いた立体視を可能にする液晶表示素子に関する。 背景技術
- [0002] 画像を立体的に視る技術(立体視)に関しては、様々な方法が提案されている。その一つである偏光を利用する二眼式立体視は、偏光眼鏡方式とも呼ばれるものである。右目、左目に、各々の偏光軸が直交する偏光板を使用した眼鏡をかけた状態で、右目、及び左目から得られる画像は両眼視差を有するものであり、各々光の偏光面を直交させ観察者の眼鏡の偏光板により左右の画像情報を各々左右の目に振り分けて観察する方式である。この方式において偏光方向の異なる画像を映し出すには、2台の表示装置や投影装置を用いて作られる画像をハーフミラー或いは偏光ミラーで合成する方法がとられている。この場合、表示装置が高価になり、多数の観客に立体画像を見せる場合には適するが、家庭用或いは少人数で見るオフィス用及びその他ディスプレイ用には適さないという問題点を有していた。そこで、同一面内に偏光軸が直交するマイクロパターン偏光素子を表示装置として用いれば、1台の表示装置中に右目用画像と左目用画像を同時に表示することが可能になり、装置の価格も安価にする事が出来ると提案されている。
- [0003] 従来から偏光の透過軸方向が異なる複数の偏光領域にパターンを形成した偏光 素子は、いくつか知られている。

例えば、特許文献1には延伸したポリビニルアルコールフィルム上にレジストを塗布後、パターン露光・現像してレジストをパターニングし、レジストで覆われていない延伸ポリビニルアルコールフィルム部分を二色性化合物により染色して所望パターンの偏光領域を形成する方法が提案されている。Sadeg M.Farisは1991年の Society of Infomation and Display Conference において、延伸した二色性ポリビニルアルコールフィルム上にレジストを塗布し、パターニングした後、苛性ソーダ水溶液で溶解除去し

てパターン化した偏光フィルムを得、偏光軸の直交する二枚のパターン化偏光フィルムを重ね合わせてμ Polという偏光素子を作製し、立体視に用いる方法を発表している(非特許文献1)。また、特許文献2、特許文献3及び特許文献4には、基板上に塗布した光配向物質からなる薄膜にパターン状に偏光を照射し、その上に、二色性色素溶液を塗布配向させて光軸を直交させたマイクロパターン偏光素子を作成し、それをLCD画素電極に対応して作り込む方式が提案されている。

一方特許文献5、6、7及び8には立体表示に使用するマイクロパターンを有する位相差フィルムが開示されている。

特許文献5及び6には透明な支持材上に接着剤を介して、位相差フィルムを設け、 続いて、該位相差フィルムの所定位置にレジスト部材を設けた後、熱水に浸漬させ、 位相差フィルムのレジスト部材の存在しない部分の位相差機能を消失させた後、乾 燥させて、位相差機能を有する部分と位相差機能を消失させた部分をマイクロパタ ーン状に持つフィルムが提案されている。

また、特許文献7及び特許文献8には、透明な支持材上に位相差フィルムを設け、 位相差フィルムの所定部分を超硬刃により切削除去し、位相差機能を有する部分と 位相差機能を消失させた部分をマイクロパターン状に持つフィルムが提案されている

[0004] 特許文献1:特開昭62-96905号公報

特許文献2:特開2001-159713号公報

特許文献3:特開2002-357720号公報

特許文献4:米国特許第5327285号明細書

特許文献5:特開2001-59948号公報

特許文献6:特開2001-59949号公報

特許文献7:特開2002-14301号公報

特許文献8:特開2001-147499号公報

非特許文献1:Sadeg M.Faris SID 91 DIGEST p840-843

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0005] 従来から知られている立体表示に使用する偏光透過軸方向が異なる複数の偏光 領域をパターン形成した偏光素子又は位相差フィルムには、次のような問題点がある。

すなわち、偏光素子に関して、Sadeg M.FarisがSociety of Infomation and Display Conferance において発表した方法(非特許文献1、特許文献4)では、延伸した複屈 折性ポリビニルアルコールフィルム上にレジストを塗布し、パターニングした後苛性ソーダ水溶液で溶解除去する際に残される偏光素子部分が膨潤するため偏光能が低下する事と偏光軸が直交する2種類の基板を貼り合わせて製造するため貼合の際に極めて高い位置決め精度が要求されるという問題点がある。

- [0006] 特許文献2、特許文献3及び特許文献4の方法では、基板上に塗布した光配向物質薄膜にパターン状に偏光を照射し、その上に二色性色素溶液を塗布、配向させて光軸を直交させたマイクロパターン偏光素子を作成するので、偏光子の貼り合わせの工程などが大幅に短縮される利点はあるが、可視光全域をカバーするためには吸収帯の異なる複数の二色性色素を必要とする問題がある。
- [0007] また、立体表示に使用するパターンを有する位相差フィルムに関しては、特許文献 5の方法では、透明な支持材上に接着剤を介して位相差フィルムを設け、続いて、該 位相差フィルムの所定位置にレジスト部材を設けた後、熱水に浸漬させ、位相差フィルムのレジスト部材の存在しない部分に水が浸透し、該部分を変質させ、該部分の み特定の波長域の光の振動方向を直線偏光状態のまま回転し得る性質(位相差機能)が消失し、レジスト部材が存在する部分とレジスト部分が存在しない部分とで透過 光の位相が180° ずれたフィルムが得られることになるが、熱水に浸漬させると浸漬された部分は部分的に膨潤・溶出・凹凸界面の現出等が起こるため、光が拡散し、解 像度及びコントラストの低下をもたらす問題がある。
- [0008] 特許文献6の方法では、透明な支持材上に接着剤を介して位相差フィルムを設け、続いて、該位相差フィルムの所定位置にレジスト部材を設けた後、熱水に浸漬し、位相差フィルムのレジスト部材の存在しない部分の位相差機能を消失させた後、乾燥後レジスト部材側に保護部材を設け耐湿熱性を改善しているが、熱水処理のため、位相差機能を消失させた部分と位相差機能を消失させない部分との境界が明確に

ならないという問題がある。

- [0009] 特許文献7及び特許文献8の方法では、透明な支持材上に位相差フィルムを設け、位相差フィルムの所定部分を超硬刃により切削除去し、除去された凹溝部分は位相差フィルムが存しない為、当然、位相差フィルムが有する特定波長域の光の振動方向を直線偏光状態のまま回転し得るという性質は発揮されず、よって、凹溝部分とそれ以外の部分とで透過光の位相が180°ずれるフィルムが得られることになるが、支持材(基材)上に配置した位相差フィルムを部分的に超硬刃(ノコ刃)等により凹溝状に削る工程には極めて高い精度が要求されるという問題がある。
- [0010] 本発明者らは、立体表示に使用することができるマイクロパターンを有する位相差フィルムの上記の問題点を根本的に解決することを考えた。すなわち、本発明が解決しようとする課題は、上記のような問題のある熱水処理又は極めて高い精度を必要とする切削除去などの工程がなく、部分的配向に優れたマイクロパターンが形成されている複屈折層を有する新たな位相差素子を得ること、その位相差素子の製造方法及びこのマイクロパターン位相差素子を用いた液晶表示装置を提供することである。特に、今まで、μ単位で位相差域を制御できる位相差フィルム若しくは位相差素子は知られておらず、そのような位相差素子(位相差フィルムを含む)を提供することである。

### 課題を解決するための手段

[0011] 本発明者らは前記課題について鋭意検討し、本発明に到った。

すなわち、本発明は、複屈折層の配向性を全体的に高められた表示素子用として 実用水準にあるマイクロパターン位相差素子について検討した。

従来位相差フィルムはフィルムの延伸により製造されるため、マイクロパターンを有する位相差フィルムを作成しようとすると、上記のような方法以外、適当な方法が見いだされていなかった。

そこで本発明者らは位相差フィルムを延伸によらず、液晶の配向により位相差素子を製造すること、該液晶の配向を配向した高分子膜により制御し、液晶の配向をマイクロパターン化することを考え検討した。

具体的には、始めに、複屈折層のマイクロパターン状異方的配列に適した光活性

分子層について鋭意検討を行った。その結果、光活性分子層としては、光活性基を 結合させたポリアミド、ポリイミド、ポリエステル等の液晶性重縮合高分子やポリウレタ ンのような液晶性重付加反応高分子或いは液晶性ポリ桂皮酸ビニル、及び光活性 基を有する非液晶性のポリメタクロイル(アクリロイル)オキシメトキシカルボニルオキシ エチルアゾベンゼンがマイクロパターン化するのに優れた適性を有することを見出し た。

[0012] 次に、複屈折層について検討した。即ち、前記の光活性分子層の高分子薄膜に高度な配向性を与えることにより、その上に形成しようとする複屈折層の分子配向性を十分に制御しうる可能性があると考えた。換言すると、高度な配向性を有する高分子薄膜の影響により、その上に形成される複屈折分子、例えば、液晶性物質を含む複屈折層の分子配向を十分に制御しうる可能性があると考え、検討した結果、高度に配向した高分子薄膜の場合、位相差素子に適したサーモトロピック液晶性を有するネマチック液晶及びリオトロピック液晶性物質をマイクロパターン化した位相差素子として適する程度に十分に配向させうることを見出した。

即ち、基板上に光活性基を有する液晶性又は非液晶性の高分子薄膜を形成し、 該高分子薄膜に直線偏光を照射することにより、複屈折層の分子軸が光活性基の分子軸の配列方向、即ち該薄膜に照射した直線偏光の偏光軸で規定された方向に配列し、かつ偏光軸が固定されて、複屈折層によりマイクロパターンを形成することができ、マイクロパターン位相差素子が得られることを見出した。

- [0013] このようにして得られる位相差素子からなる基板を用いると、同一面内に偏光軸が直交するマイクロパターン偏光素子を表示装置として用いることにより、1台の表示装置中に右目用画像と左目用画像を同時に表示することが可能となり、装置の価格も安価な立体表示装置が得られることを見出した。
- [0014] 即ち、本発明によれば、以下の発明が提供される。
  - (1)基板上に、光配向処理を施された光活性基を有する液晶性又は非液晶性の高分子薄膜層、及び該高分子薄膜層に接して、マイクロパターン状に配列されている 複屈折層が設けられていることを特徴とする位相差素子。
  - (2) 前記光活性基が非芳香族性のN=N、非芳香族性のC=C及び非芳香族性の

- C=Nからなる群から選ばれる少なくとも一つの基である(1)記載の位相差素子。
- (3)前記液晶性の高分子薄膜層が、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂又はポリ桂皮酸ビニル樹脂からなる薄膜層である(1)又は(2)記載の位相差素子。
- (4)前記非液晶性の高分子薄膜層がポリメタクロイル(アクリロイル)オキシメトキシカルボニルオキシエチルアゾベンゼンからなる薄膜層である(1)又は(2)記載の位相差素子。
- (5)前記マイクロパターン状に配列されている複屈折層が、複屈折分子がマイクロパターン状に配列されている複屈折層であることを特徴とする(1)~(4)のいずれかに記載の位相差素子。
- (6)前記複屈折分子がサーモトロピック液晶性を有するネマチック液晶である(5)記載の位相差素子。
- (7)前記複屈折層がリオトロピック液晶性物質である(5)記載の位相差素子。
- (8)基板上に光活性基を有する液晶性又は非液晶性の高分子薄膜層を形成し、該高分子薄膜層に直線偏光を照射した後、該高分子薄膜層上に、複屈折層をマイクロパターン状に配列させて形成することを特徴とする位相差素子の製造方法。
- (9)前記光活性基が非芳香族性のN=N、非芳香族性のC=C及び非芳香族性の C=Nからなる群から選ばれる少なくとも一つの基であることを特徴とする(8)記載の 位相差素子の製造方法。
- (10)前記液晶性の高分子薄膜層が、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂又はポリ桂皮酸ビニル樹脂からなる薄膜層である(8)又は(9)記載の位相差素子の製造方法。
- (11)前記非液晶性の高分子薄膜層がポリメタクロイル(アクリロイル)オキシメトキシカルボニルオキシエチルアゾベンゼンからなる薄膜層であることを特徴とする(8)~(10)のいずれかに記載の位相差素子の製造方法。
- (12)前記複屈折層をマイクロパターン状に配列させて形成することが、複屈折分子 をマイクロパターン状に配列させて形成することを特徴とする(8)~(11)のいずれか に記載の位相差素子の製造方法。

- (13)前記複屈折分子がサーモトロピック液晶性を有するネマチック液晶であることを特徴とする(12)記載の位相差素子の製造方法。
- (14)前記複屈折層がリオトロピック液晶性物質である(12)記載の位相差素子の製造方法。
- (15)前記該高分子薄膜層に直線偏光を、マイクロパターン状のマスクを介して行うことを特徴とする(8)~(14)のいずれかに記載の位相差素子の製造方法。
- (16)基板上に光活性基を有する液晶性又は非液晶性の高分子薄膜を形成し、該高分子薄膜層にマイクロパターン状のマスクを介して直線偏光を照射し、ついで別のマイクロパターン状のマスクを介して異なる偏光軸を有する直線偏光を照射したすることにより、該高分子薄膜層上に複屈折分子からなる複屈折層を設け、該複屈折分子をマイクロパターン状に配列させることを特徴とする位相差素子の製造方法。
- (17)前記光活性基が非芳香族性のN=N、非芳香族性のC=C及び非芳香族性のC=Nからなる群から選ばれる少なくとも一つの基である(16)記載の位相差素子の製造方法。
- (18)前記液晶性の高分子薄膜層が、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂又はポリ桂皮酸ビニル樹脂からなる薄膜層である(15)又は(16)記載の位相差素子の製造方法。
- (19)液晶性の高分子薄膜層がポリメタクロイル(アクリロイル)オキシメトキシカルボニルオキシエチルアゾベンゼンからなる薄膜層である(15)又は(16)記載の位相差素子の製造方法。
- (20)前記直線偏光を照射することを、偏光性を有するレーザ光を照射することにより行われることを特徴とする(16)記載の位相差素子の製造方法。
- (21)液晶表示装置であって、対向する上下基板の少なくとも一方が、(1)~(7)のいずれかに記載の位相差素子を有する基板である立体表示装置。

## 発明の効果

[0015] 本発明によれば、直線偏光を照射した光活性基を有する液晶性又は非液晶性の高分子薄膜層上に複屈折分子を含む複屈折層を設け、その分子をマイクロパターン状に配列させるだけで、マイクロパターン位相差素子が得られる。延伸操作が必要ない

のでガラス基板のような延伸不可能な基板上にも直接位相差素子を作り込むことが 可能となった。また、高分子薄膜に照射する直線偏光の偏光軸を変えるだけで複屈 折層の分子配列を任意に変えることが可能であり、そのため基板上に偏光軸が異な るマイクロパターン位相差素子の製造が可能となった。この基板を使用した液晶表示 素子を用いることにより容易に立体画像の表示が可能となる。

ネマチック液晶の面内配向を部分制御することが可能な本発明の位相差素子を用いた液晶表示装置は、ミクロンメータの微小領域の液晶の面内配向を任意の方向に制御することができるので、低消費電力駆動、高精細表示、高臨場感表示など高品質LCDに応用が可能であり、低消費電力駆動が必須な携行性表示メディア、高コントラストで高精細な高品位テレビ、臨場感あふれる立体液晶テレビなどへの実用化が見込まれる。

### 図面の簡単な説明

- [0016] [図1]実施例1による直線偏光照射による部分配向の状態を示す模式図。
  - [図2]実施例1による光配向した複屈折層の偏光顕微鏡像を示す図。
  - [図3]実施例2による光配向した複屈折層の偏光顕微鏡像を示す図。
  - 発明を実施するための最良の形態
- [0017] 以下、本発明について詳細に説明する。

本発明で使用する光活性基を有する液晶性高分子化合物は、直線偏光照射により光活性基の分子軸配向変化を起こす液晶性高分子のことである。ここで言う分子軸配向変化とは、直線偏光の光エネルギーを吸収した後に、その分子軸の方向がその直線偏光に応じて一定方向に変わる現象を意味する。

このような直線偏光照射により光活性基の分子軸配向変化を起こす性質を有する 基は全て本発明における光活性基に含まれる。このような光活性基としては、例えば N=N、C=C、C=N、等で例示される二重結合基であって、その二重結合基が非 芳香族性である基が挙げられる。

[0018] 非芳香族性のN=N結合を有する基の例としては、アゾベンゼン基、アゾナフタレン基、ビスアゾ基、ホルマザン基等の芳香族アゾ基、更にはアゾキシベンゼン基等を挙げることができる。これらの基の好ましい具体例としては例えば下記式

-N=N-A-X,  $-OCO(CH_2)_pO-p \cdot phe-N=N-B-Y$ , -A-N=N-p  $\cdot phe-Y$ 

(式中、A及びBは、置換基を有していてもよいベンゼン環又はナフタレン環を示す。 Xは、炭素数1~10のアルコキシ基、又はジアルキルアミノ基(アルキル基の炭素数は1~3)を表し、ジアルキルアミノ基におけるアルキル基は両者同じでも又は異なってもよく、また非置換又は片方若しくは両者がシアノ基若しくはヒドロキシ基で置換されていてもよい。Yは、水素原子、フッ素原子、塩素原子、ニトロ基、シアノ基、炭素数1~10のアルキル基、炭素数1~10のアルコキシ基、アルキルオキシカルボニルビニル基(アルキル基の炭素数は1~4)、ジアルキルアミノ基(アルキル基の炭素数は1~3)、ジヒドロキシエチルアミノ基、ヒドロキシアルキルアミノ基(アルキル基の炭素数は1~3)、ジシアノエチルアミノ基又はシアノエチルアルキルアミノ基(アルキル基の炭素数は1~3)から選ばれる原子又は基を表す。また、pは、1~10の整数を表し、pheはベンゼン環を示し、p・phe又はo・pheは、各2つの置換基がパラ位又はオルト位にあることを示す。)

で表される基が挙げられる。

[0019] 非芳香族性のC=C結合を有する基としては、ポリエン、スチルベン、スチルバゾール、スチルバゾリウム、桂皮酸、インジゴ、チオインジゴ、ヘミチオインジゴ等の残基を有する基が挙げられる。これらの基の好ましいものとしては例えば下記式で表される基が挙げられる。

$$-CH=C(X_1)(X_2)$$

(式中X\_及びX\_は、片方が水素原子を示し、他方が置換基を有してもよい芳香族基、アルコキシカルボニル基(アルコキシ基の炭素数は $1\sim3$ )を示すか、又はX\_及びX\_2が結

合し、-S-o・phe-CO-で示される基を示す。o・pheは置換基を有していてもよい。 芳香族基及びphe基上の置換基としては前記Yで示したものなどが挙げられる。)

[0020] 非芳香族性のC=N結合を有する基としては、芳香族シッフ塩基、芳香族ヒドラゾン 基等を挙げることができ、好ましいものとして下記式で表される基が挙げられる。  $-NH-N=C(X_3)(X_4)$ 、-N=CH-B-Y、 $-A-CH=N-p\cdot phe-Y$  (式中 $X_3$ 及び $X_4$ は、片方が水素原子又はアルコキシカルボニル基(アルコキシ基の炭素数は1から4)を示し、他方が-B-Yで示される基又はアルコキシカルボニル基(アルコキシ基の炭素数は1から4)を示すか、又は $X_3$ 及び $X_4$ の両方が結合して、-CH=N-N(アルキル)-CO-で示される基(アルキル基の炭素数は1から4)を示す。 また、A、B、Y、 $p\cdot phe$ は前記と同じ意味を示す。)

- [0021] これらの光活性基を有する液晶性高分子化合物が吸収する光の波長は、可視光域のものにとどまらず、紫外線や赤外線の領域のものも含まれる。これらの光活性基を有する液晶性高分子化合物の薄膜に、該化合物が吸収する波長範囲を含む直線偏光を照射することにより、容易に分子軸配向変化を起こすことができる。
- [0022] 本発明で使用する光活性基を有する液晶性高分子としては、例えば、光活性基を結合させたポリアミド、同ポリイミド、同ポリエステル等の液晶性重縮合高分子や光活性基を結合させたポリウレタンのような液晶性重付加反応高分子及び液晶性ポリ桂皮酸ビニル等を挙げることができる。該液晶性高分子は、光活性基を有する単量体を反応させたホモポリマー、光活性基を有する単量体と光活性基を持たない単量体好ましくは同種の単量体とを反応させたコポリマーのいずれでもよい。該コポリマーの場合、光活性基を有する単量体1モルに対して、光活性基を持たない単量体好ましくは同種の単量体を100モル以内の割合で重合させたポリマーが好ましく、より好ましくは光活性基を持たない同種の単量体50モル以内の割合で重合させたポリマーが好ましい。このような光活性基を有する高分子は前記特許文献2等に公知であるか、それに準じた方法等で容易に合成することができる。
- [0023] 該液晶性高分子の具体的な例としては、下記一般式(1)~(4)で示される部分構造を有し、かつ高分子全体が実質的にこの部分構造から構成されているホモポリマー又は液晶性ポリ桂皮酸ビニルのホモポリマー、又は該部分構造若しくは桂皮酸ビニルに対応する部分構造をモル割合で、ほぼ1モル%以上、より好ましくは2モル%以上含むコポリマーを挙げることが出来る。
- [0024] 下記一般式(1)で表される部分構造を有するポリアミド化合物。 「化1]

WO 2005/096041 11 PCT/JP2005/005848

(式中、Rは、メチル基、エチル基、iープロピル基又は塩素原子を表す。nは、5~1000の整数を表す。

Zは、下記式(a)~(e)で示される基の何れかを表す。

- (a)-N=N-A-X
- (p) CH = C(X')(X')
- (c)  $-NH-N=C(X_3)(X_4)$
- (d)-N=CH-B-Y
- (e)  $-OCO(CH_2)_pO-p \cdot phe-N=N-B-Y$

(上記式中Aは、置換基を有していてもよいベンゼン環又はナフタレン環を、Xは、炭素数1~10のアルコキシ基、又はジアルキルアミノ基(アルキル基の炭素数は1~3)を表し、ジアルキルアミノ基におけるアルキル基は両者同じでも又は異なってもよく、また非置換又は片方若しくは両者がシアノ基若しくはヒドロキシ基で置換されていてもよい。また、X<sub>1</sub>及びX<sub>2</sub>は、片方が水素原子を示し、他方が置換基を有してもよい芳香族6員環、アルコキシカルボニル基(アルキル基の炭素数は1~3)を示すか、又はX<sub>2</sub>及びX<sub>2</sub>が結合し、一S一o・phe一CO一で示される基を示す。

また、 $X_3$ 及び $X_4$ は、片方が水素原子又はアルコキシカルボニル基(アルコキシ基の炭素数は $1\sim4$ )を示し、他方が-B-Yで示される基又は低級アルコキシカルボニル基(アルコキシ基の炭素数は $1\sim4$ )を示すか、又は $X_3$ 及び $X_4$ の両方が結合して、-CH=N-N(低級アルキル)-CO-で示される基(アルキル基の炭素数は1から3)を示す。

また、Bは置換基を有していてもよいベンゼン環又はナフタレン環を、Yは、水素原子、フッ素原子、塩素原子、ニトロ基、シアノ基、炭素数が1~3のアルキル基、アルコキシ基(アルキル基の炭素数は1~10)、アルキルオキシカルボニルビニル基(アル

キル基の炭素数は1~4)、ジアルキルアミノ基(アルキル基の炭素数は1~3)、ジヒドロキシエチルアミノ基、ヒドロキシアルキルアミノ基(アルキル基の炭素数は1~3)、ジシアノエチルアミノ基又はシアノエチルアルキルアミノ基(アルキル基の炭素数は1~3)をそれぞれ表す。

また、pは、1~10の整数を表し、pheはベンゼン環を示し、p・phe又はo・pheは2つの置換基がパラ位又はオルト位にあることを示す。)

[0025] 下記一般式(2)で表される部分構造を有するポリイミド化合物。

[化2]

$$\left\langle \begin{array}{c} CO \\ CO \end{array} \right\rangle_{R_1} \left\langle \begin{array}{c} CO \\ CO \end{array} \right\rangle_{N-R_2-N} \left\langle \begin{array}{c} (2) \\ n' \end{array} \right\rangle$$

[式中、 $R_1$ は、脂環式又は芳香環テトラカルボン酸の残基、n'は2~10000の整数を示し、 $R_2$ は、下記式(f)又は式(g)で表される光活性基を有する基を示す。 [化3]

$$Z_1 - N \stackrel{\text{(CH2)}_q}{\text{(CH2)}_q}$$
 (f)

(式中、 $Z_1$ は、 $Y-p \cdot phe-N=N-B_0$ ー、 $Y-p \cdot phe-N=CH-B_0$ ー、又は、 $Y-p \cdot phe-CH=N-B_0$ ーで表される基を示し、 $B_0$ は、B又は $-C_{64}$ O( $CH_2$ ) CO-Eを示し、式中のY、 $p \cdot phe$ 、B及びpの各記号は前記と同じ意味を示す。また、Qは、 $2\sim 4$ の整数を示す。)

[化4]

$$Z_1-N < \frac{(CH_2)_{r}CONH(CH_2)_{s}}{(CH_2)_{r}CONH(CH_2)_{s}}$$
 (g)

(式中 $Z_1$ は前記と同じ意味を示し、rは $1\sim5$ の整数、sは $2\sim8$ の整数をそれぞれ示す。)]

[0026] 下記一般式(3)で表される部分構造を有するポリウレタン化合物。 [化5]

$$\frac{-\left(-\text{HN} - \text{R}_2 - \text{NHCOO} - \text{R}_3 - \text{OCO}\right)_n}{(3)}$$

(式中、 $R_2$ は前記一般式(2)におけるのと同じ意味を表し、 $R_3$ は $-(CH_2)$ m-を表し、mは2~8を表す。nは5~10000の整数を表す。)

[0027] 下記一般式(4)で表される部分構造を有するポリエステル化合物。 [化6]

(式中、 $Z_2$ は、(a) -N=N-A-X、又は(e)  $-OCO(CH_2)_pO-p\cdot phe-N=N-B-Y$ で表される基を示す。式中のA、X、p、p・phe、B及びYの各記号は前記一般式(1)と同じ意味を示す。また、R<sub>4</sub>は、ベンゼン環、ナフレタン環、炭素数4~6のメチレン基(テトラメチレン基及びヘキサメチレン基等)を表し、nは、5~10000の整数を表す。)

[0028] 上記おいて好ましいものとしては、下記のものを挙げることができる。

- (1) 一般式(1) においては、Zが前記(a) -N=N-A-X、又は前記(e)  $-OCO(CH_2)_PO-p\cdot phe-N=N-B-Y$ である部分構造を有するポリアミド化合物。
- (2) 一般式(2) 及び(3) において、前記式(f) 又は(g) におけるZ<sub>1</sub>が、Y-p・phe-N = N-A-である部分構造を有するポリイミド化合物又はポリウレタン化合物。
- (3)一般式(4)の部分構造を有するポリエステル化合物。
- (4)液晶性ポリ桂皮酸ビニルのホモポリマー又はコポリマー。

[0029] これらのうち、上記(1)~(3)の液晶性重縮合高分子及び液晶性重付加反応高分子は、光活性基を有する二官能単量体であり、もう一方の二官能単量体とを等モルで反応させて所望の液晶性高分子化合物(ホモポリマー)を得ることが出来る。

コポリマーを製造するときには、光活性基を有する二官能単量体と共に、例えば、 光活性基を有しない同種の二官能単量体を併用し、上記と同様にもう一方の二官能 単量体を等モルで反応させることにより所望のコポリマーを得ることができ、その結果 、液晶性高分子化合物を得ることが出来る。

光活性基を有する単量体と光活性基を有しない同種の単量体との使用割合を変えることにより、高分子化合物中の光活性基の結合量を調節することが出来る。光活性基を有する二官能単量体と反応させるもう一方の二官能単量体としては、例えば4,4'ージアミノー3,5,3',5'ーテトラR置換ージフェニルメタン(Rは前記一般式(1)におけると同じ意味を示す。)、脂環式又は芳香環テトラカルボン酸、炭素数2~8の脂肪族ジカルボン酸などを挙げることができる。

脂環式又は芳香族テトラカルボン酸としては炭素数が4~6の脂環式又は芳香族テトラカルボン酸、炭素数8~10の縮合環上に4つのカルボキシル基を持つ縮合環テトラカルボン酸又は2つのカルボキシル基を有する炭素数4~6の脂環式又は芳香族若しくは炭素数8~10の縮合環上に2つのカルボキシル基を持つ縮合環が、架橋基を介して又は介さずして、2つ結合したテトラカルボン酸等が挙げられる。採用しうる架橋基としては、特に制限はないが、低級アルキレン基、CO基、窒素原子、酸素原子などが挙げられる。

[0030] また、液晶性ポリ桂皮酸ビニルのホモポリマーは、桂皮酸ビニルモノマーを重合させることにより得られる。コポリマーを得る場合には、桂皮酸ビニルモノマーとこれと共重合可能で液晶性を阻害せず、かつ光活性基を有しない単量体と共に重合することにより、所望のコポリマーからなる液晶性高分子化合物を得ることが出来る。桂皮酸ビニルモノマーと前記光活性基を有しない単量体との使用割合を変えることにより、高分子化合物中の光活性基の結合量を調節することが出来る。コポリマーを得るための桂皮酸ビニルモノマーと共重合が可能で、光活性基を有しない単量体の具体例としては、例えば4-(4'-n-ペンチル)フェニルスチレン、4-(4'-n-ペキシル)

フェニルスチレン、4-(4'-n-ペンチル)シクロヘキシルスチレン、4-(4'-n-ペンチル)シクロヘキシルスチレン等が挙げられる。

- [0031] 光活性基を有する二官能単量体と、コポリマーを得るために該光活性基を有する 二官能単量体と反応させる光活性基を有しない単量体との使用割合は、単量体の 構造にも依存するが、モル比で1:0から1:100、より好ましくは1:0から1:50の範囲 である。
- [0032] 重合反応は、従来公知のポリアミド化合物、ポリイミド化合物、ポリウレタン化合物又はポリエステル化合物、ポリ桂皮酸ビニル重合体を得る従来公知の方法に準じて、 通常溶媒中での溶液重合法等で行えばよい。
- [0033] 上記のようにして得られる本発明で使用する光活性基を有する液晶性高分子は、 その重合度等については特に制限はなく、樹脂の種類、光活性基の種類等により異なるので一概には言えないが、通常2以上、好ましくは5以上、更に好ましくは10以上~10000程度である。
- [0034] 光活性基を有する二官能単量体としては、例えば光活性基をベンゼン核上に有するオルトフタル酸、2個のアルキル基で置換されている窒素原子が更に光活性基で置換されているジ[アミノアルキル(アルキル基の炭素数は2~4)、またはアミノアルキル(アルキル基の炭素数は2~8)アミノカルボニルアルキル(アルキル基の炭素数は1~5)]アミン等が挙げられる。

本発明で使用される液晶性高分子の原料となる光活性基を有する二官能単量体の具体例を次に示すが、これらは例示で有り、これらに限定されるものではない。

[0035] (1)光活性基として非芳香族性のN=N結合を有する基を持つ単量体の例としては下記するものが挙げられる。

ポリアミド化合物又はポリエステル化合物の調製に適する単量体 これらの好ましいものとしては光学活性を有する置換基Zとして、前記(a)、又は(e) を有するイソフタル酸が挙げられる。

下記に好ましい化合物例を示す。

[化7]

WO 2005/096041 16 PCT/JP2005/005848

HOOC 
$$N=N-OC_6H_{13}$$

HOOC 
$$N=N-N-N$$
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 

$$\begin{array}{c|c} \text{HOOC} & & \\ \hline & -\text{N=N-} & \\ \hline & \text{N} \\ \hline & \text{C}_2\text{H}_5 \\ \end{array}$$

HOOC 
$$N=N-N-C_2H_4OH$$

# [0036] [化8]

HOOC
$$-N=N-OC_6H_{13}$$
HOOC
$$-N=N-OC_2H_4N$$

$$-N=N-OC_3H_6N$$

$$-N=N-OC_3H_4CN$$
HOOC
$$-N=N-OC_3H_4CN$$

$$-N=N-OC_2H_4CN$$
HOOC
$$-N=N-OC_3H_4CN$$

# [0037] [化9]

[0038] ポリイミド化合物又はポリウレタン化合物の調製に適する単量体

[化10]

$$C_6H_{13}$$
  $N=N-N-N-C_2H_4NH_2$   $C_2H_4NH_2$ 

$$N=N-N-N-C_2H_4NH_2$$

$$\begin{array}{c} {\rm H_{3}C} \\ {\rm H_{3}C} \end{array} \\ N - \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \\ - \\ N - \\ \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} {\rm C_{2}H_{4}NH_{2}} \\ {\rm C_{2}H_{4}NH_{2}} \end{array}$$

# [0039] [化11]

[0040] (2)光活性基として非芳香族性のC=N結合を有する基を持つ単量体の例としては下記するものが挙げられる。

ポリアミド化合物又はポリエステル化合物の調製に適する単量体 [化12]

HOOC

[0041] ポリイミド化合物又はポリウレタン化合物の調製に適する単量体 [化13]

[0042] (3)光活性基として非芳香族性のC=C結合を有する基を持つ単量体の例としては下記するものが挙げられる。

ポリアミド化合物又はポリエステル化合物の調製に適する単量体 [化14]

$$\begin{array}{c|c} & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & &$$

HOOC 
$$-CH=CH-ON^+-C_4H_9$$

[0043] ポリイミド化合物又はポリウレタン化合物の調製に適する単量体 [化15]

$$\begin{array}{c} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \\ \end{array} \end{array} \\ \begin{array}{c} \begin{array}{c} \\ \end{array} \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \end{array} \end{array} \\ \begin{array}{c} \begin{array}{c} \\ \end{array} \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \end{array} \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \end{array} \\ \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \end{array} \\ \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \end{array} \\ \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \\ \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \\ \\ \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \\ \\ \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \\ \\ \\ \end{array} \\ \begin{array}{c$$

- [0044] 本発明において、非結晶性高分子の例としては、ポリメタクロイル(アクリロイル)オキシメトキシカルボニルオキシエチルアゾベンゼン類が挙げられ、その具体例としてはポリメタクロイル(アクリロイル)オキシメトキシカルボニルオキシエチルアゾベンゼンが挙げられる。
- [0045] このような光活性基を有する液晶性又は非結晶性高分子の薄膜を基板上に設ける 方法としては、種々の方法が採用可能である。本発明のためには回転塗布法を用い ることが出来る。液晶性又は非結晶性高分子薄膜をラングミュアーブロジェット法によ って基板上に設けたり、液晶性又は非結晶性高分子化合物の溶液に基板を浸漬し て吸着させることもできる。そして、回転塗布法は、好ましい方法である。

膜厚は通常5μm以下程度が好ましい。より好ましくは3μm以下であり、1μm以下でも十分に満足する結果を得ることが出来る。これらの塗膜を設ける場合、通常該液晶性又は非液晶性高分子を、溶媒に溶解させて得られる液晶性又は非液晶性高

分子化合物の溶液を、使用する。溶液中の該高分子の濃度は、該高分子の種類、重合度、塗布方法、希望する膜厚等により適切な濃度は異なるので一概には言えないが、通常0.1重量%~10重量%程度であり、好ましくは0.5重量%~5重量%程度である。

適切な濃度は、採用する塗布方法により、予備的な試験を行うことにより容易に決定することができる。使用される溶媒としては該高分子化合物を溶解するものであれば特に限定されないが、使用しうる溶媒の具体例としてはピリジン、ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルスルフォキシド(DMSO)、Nーメチルピロリジノン(NMP)、ジメチルアセトアミド(DMAC)、ジメチルイミダゾリン(DMI)等の非プロトン性極性溶媒が挙げられる。

本発明において、基板としては、透明な有機、無機の材料が使用出来る。使用しうる基板の具体例としてはガラス板、ポリエステルフイルム、トリアセテートフィルム、ポリエーテルスルフォンフィルム等が挙げられる。基板の厚さは表示素子用基板に適する範囲で任意のものが使用される。

[0046] 基板上に設けられた光活性基を有する液晶性又は非液晶性高分子化合物の薄膜 に直線偏光を照射する方法は、公知の様々な照射方法を適用することができる。

本発明のマイクロパターン位相差素子を製造するためには、パターンを光活性基を有する液晶性又は非液晶性高分子薄膜に焼き付ける事が必要であり、そのためには所望するマスクパターンを通して、直線偏光を該薄膜に照射することにより行われる。また、偏光性を有するレーザ光をレンズ等を用いて集光し、レーザ光の照射軌跡が、パターン状になるように操作することにより行うことができる。

露光エネルギーは、1mJ/cm²から10J/cm²の範囲が好ましい。

該薄膜の直線偏光照射による分子軸配向変化は可逆的であり、マスクパターン毎に異なる偏光軸の直線偏光を照射することによりパターンを自由に重ね書きすることが出来る。

[0047] このようにして得られる一定方向に分子軸の配列した光活性基を有する液晶性又は非液晶性高分子薄膜に、複屈折性分子をマイクロパターン状に吸着させるだけで、即ち、該薄膜上に複屈折層をマイクロパターン状に設けるだけで、複屈折層の分

子軸は、光活性基の分子軸の配列方向、即ち該薄膜に照射した直線偏光の偏光軸で規定された方向に配列し、かつそのまま固定されてマイクロパターン位相差素子としての性質が発揮される。

該薄膜上に複屈折層をマイクロパターン状に設ける方法は特に制限はなく、該薄膜上に、複屈折性分子(例えば位相差素子に適した液晶、例えば無色の液晶)の分子軸が該薄膜における配向した光活性基の配向に制御されて、一定方向に配向されるように複屈折層を形成すればよい。

この事を更に具体的に説明すると、一定方向に分子軸の配列した光活性基を有する液晶性又は非結晶性高分子薄膜を有する基板上に、複屈折性分子、例えば、サーモトロピックもしくはリオトロピック性のネマチック液晶性分子の溶液を塗布するか、もしくは該基板の該薄膜側を内側にし、好ましくは2枚の該基板で複屈折性分子を挟み、必要に応じて、周りを密封することにより、該薄膜における一定方向に分子軸の配列した光活性基の影響により、複屈折性分子が一定方向に配向し、マイクロパターン状の該複屈折層を形成することができる。

該高分子薄膜を有する基板に上記複屈折性分子溶液を塗布する場合、リオトロピック性のネマチック液晶性分子の溶液が好ましく、該溶液としてはクロモグリケートなどのクロモニック化合物の溶液(例えば1-20、好ましくは2-10質量%程度)が好ましい。

上記複屈折性分子、例えば液晶を2枚の基板(少なくとも1枚の基板は該高分子薄膜を有する基板)で挟み位相差素子とする場合は、サーモトロピック液晶又はリオトロピック液晶のいずれもネマチック液晶状態で挟むのが好ましい。通常は内側に該高分子薄膜を有する空の液晶セルを作成し、その中に上記ネマチック液晶状態の液を封入するのが好ましい。

この際、該複屈折層の分子軸は、光活性基を有する液晶性又は非液晶性高分子 薄膜に対して照射した直線偏光の偏光軸により規定された方向に配列し、マイクロパターン位相差素子としての特性を発揮することができる。

なお、液晶性高分子はある一定の条件下で液晶性を示す高分子である。溶媒の存在下でいわゆるリオトロピック液晶性を示す高分子と、溶媒の介在なしに溶融状態で

液晶構造を示すサーモトロピック液晶性高分子が知られている。一般に液晶性高分子は液晶状態で流動方向に分子の鎖が高度に配向した層を持ち、その配向状態を固定化することで高強度、高弾性材料を得ているものである。

- [0048] 従来例に示した特許文献5及び特許文献6には、部分的に位相が180°違っている素子と液晶表示装置を組み合わせて、3D画像表示を行う方法が示されている。本発明では、前記のようにして作製されたマイクロパターン位相差素子を、その位相が180°ずれるようにして、液晶表示装置を組み合わせることにより、3D画像表示を、立体画像として認識することが可能になる。
- [0049] 本発明で用いるサーモトロピックネマチック液晶としては、E-8、ZLI-1565、ZLI-2140、ZLI-2582、ZLI-2788、ZLI-3462-000、ZLI-1844、MLC-9 000-000/100、MLC-9100-000/100(以上Merck社)、LIXON5005、LIXON5011、LIXON5013、LIXON5016、LIXON6520、LIXON9160、LIXON9839(以上チッソ(株))が好適に用いられるが、これら以外のものを用いてもよい。ビフェニル系サーモトロピックネマチック液晶、例えば上記E-8は好ましいものの一つである。

また、リオトロピック液晶を形成する化合物としては、荷電がアニオン性、カチオン性、ノニオン性の両親媒性低分子化合物、セルロース誘導体やポリシロキサンなどの高分子化合物、又はクロモグリケートなどのクロモニック化合物が挙げられる。これらのリオトロピック液晶を溶解する溶媒としては、水、アルコール類、エーテル類、ピリジン、ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルスルフォキシド(DMSO)、Nーメチルピロリジノン(NMP)、ジメチルアセトアミド(DMAC)、ジメチルイミダゾリン(DMI)等の非プロトン性極性溶媒が好ましい。特に、水を主体とする混合溶媒が好ましい。この際の有機溶媒の混合量は、任意であるが、通常0~70質量%、特に0~50質量%が好ましい。

リオトロピック液晶溶液を基板で挟んで密封する場合には、該液晶化合物のネマチック液晶状態を示す濃度の溶液として充填すればよく、前記高分子薄膜に塗布する場合には、乾燥途中でネマチック液晶状態を形成しうる濃度であれば特に問題はない。これらの溶液における液晶化合物の濃度は一概には言えないが、1~60質量%

、好ましくは2~50質量%程度である。

[0050] 以下、実施例により本発明を具体的に説明する。本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。実施例中、特に限定しない限り、部は質量部を、%は質量%をそれぞれ表す。

## 実施例1

[0051] 光活性基含有ポリアミド薄膜の作製及び直線偏光照射。

ポリ{イミノー5ー[4'ー(4''ージメチルアミノフェニルアゾ)フェノキシウンデカノイルオキシ]イソフタノイルイミノー1,4ー(3,5ージエチル)フェニレンメチレンー1,4ー(3,5ージエチルフェニレン)}(ポリアミド化合物)の精製品2部をNMP98部に溶解し、2%ポリマー溶液を作製する。次にガラス基板上に乾燥膜厚0.6ー0.7μmとなるようにスピンコートし、180℃にて10分間加熱乾燥して該ポリアミド薄膜を形成する。こうして作製した2枚のガラス基板の周囲に、約7μmの球状シリカスペーサーを混入したエポキシ樹脂を液晶の注入口を残して、塗り、光配向膜が内側に向き合うようにガラス基板を貼り付けた。該ポリアミド薄膜を形成したこのガラス基板の膜全面に超高圧水銀ランプ(500W/hr)を使用し400nmカットオフフィルターで可視光とし、更に偏光板を通して直線偏光とした後、該ポリアミド薄膜から50cmの距離から1分間照射して、光活性基の分子軸を一定方向に配列させる。ついで約70μm間隔のストライプ状のフォトマスクで、ストライブの方向が最初に照射した直線偏光の電気ベクトルに平行となるように、ガラス基板全面を覆い、この上から、最初の直線偏光とは45°回転した直線偏光を照射し、空の液晶セルを作成した。図1は、直線偏光照射による光活性基の部分配向状態を模式的に示したものである。

光照射後に、空の液晶セルの空隙(2枚のガラス基板の空隙)にサーモトロピックネマチック液晶E-8(商品名:Merck社製)を注入し、液晶セルの周りをエポキシ樹脂で完全に封止し本発明の位相差素子を得た。これを偏光顕微鏡で観察し、E-8の配向制御状態を確認した。図2に偏光顕微鏡による観察像の写真を示す。

### 実施例 2

[0052] ストライプ状のフォトマスクの向きを変えた以外は、実施例1と同様に、光照射した空の液晶セルを作製し、該液晶セルの空隙に約32%のリチウム4-trans-ペンチル

シクロヘキサノエートの水溶液を約45℃で注入し、液晶セルの周りをエポキシ樹脂で 完全に封止した。液晶セルを室温(25℃)に下げて、偏光顕微鏡で観察し、配向制 御状態を確認した。図3に偏光顕微鏡による観察像の写真を示す。

なお、リオトロピック液晶性を示すリチウム4ーtransーペンチルシクロヘキサノエートを4ーtransーペンチルシクロヘキサン酸と水酸化リチウムから下記のように合成した

5%水酸化リチウム水溶液100ml中に4-trans-ペンチルシクロヘキサノエートを4-trans-ペンチルシクロヘキサン酸19.8gを加熱撹拌溶解する。完全に溶解後ロータリーエバポレーターを用いて減圧濃縮する。十分濃縮して析出した結晶を含む水溶液にエタノール100mlを加え、ろ過し、エタノールで洗浄する。得られた白色結晶を含水エタノールから再結晶精製する。

針状結晶。融点236-238℃。赤外スペクトル(KBr) 2913、2850、1550、1445c m-1。元素分析C12H21O2Li(%):理論値C, 70. 55;H, 10. 38。測定値C, 70. 16;H, 10. 22。

リチウム4-trans-ペンチルシクロヘキサノエートの水溶液の臨界ミセル濃度は1. 676×10-2 mol/Lであり、室温(25℃)において約32%でネマチック相を示し、約37%でヘキサゴナル相を示した。

#### 実施例3

[0053] ポリ(1-(2-メタクロイルオキシメトキシ)-4'-カルボニルオキシエチルアゾベンゼン)を用いて光配向膜を作製し、実施例1と同様に液晶セルを作製し、光照射した液晶セルの2枚のガラス基板の空隙に約32%のリチウム4-trans-ペンチルシクロヘキサノエートの水溶液を注入し、リチウム4-trans-ペンチルシクロヘキサノエートのリオトロピック液晶相の光配向を行い、良好な配向状態を得た。

### 実施例 4

[0054] 実施例1に準じて光活性基含有ポリアミド薄膜を有するガラス基板を作成し、該ガラス基板に超高圧水銀ランプを使用し400nmカットオフフィルターで可視光とし、更に偏光板を通して直線偏光とした後、該基板から50cmの距離から1分間照射して、光活性基の分子軸を一定方向に配列させる。ついで70 μ m間隔のストライプ状のフォ

トマスクを最初に照射した直線偏光の電気ベクトルに平行となるようにガラス基板全面を覆い、この上から、最初の直線偏光とは45°回転した直線偏光を照射し、露光基板を作成した。

次に、クロモグリク酸ナトリウム(シオノケミカル社製)5部、エマール20C(商品名:花 王株式会社製)0.2部を脱イオン水94.8部に溶解した液を調整する。この液を上記 露光基板上に塗布し、25℃、60%RHの条件下に乾燥して本発明のストライプ状の 位相差素子を得た。

# 産業上の利用可能性

[0055] ネマチック液晶の面内配向を部分制御することが可能な本発明の位相差素子を用いた液晶表示装置は、ミクロンメータの微小領域の液晶の面内配向を任意の方向に制御することができるので、低消費電力駆動、高精細表示、高臨場感表示など高品質LCDに応用が可能であり、低消費電力駆動が必須な携行性表示メディア、高コントラストで高精細な高品位テレビ、臨場感あふれる立体液晶テレビなどへの実用化が見込まれる。

## 請求の範囲

- [1] 基板上に、光配向処理を施された光活性基を有する液晶性又は非液晶性の高分子薄膜層、及び該高分子薄膜層に接して、マイクロパターン状に配列されている複屈折層が設けられていることを特徴とする位相差素子。
- [2] 前記光活性基が非芳香族性のN=N、非芳香族性のC=C及び非芳香族性のC=Nからなる群から選ばれる少なくとも一つの基である請求項1記載の位相差素子。
- [3] 前記液晶性の高分子薄膜層が、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂又はポリ桂皮酸ビニル樹脂からなる薄膜層である請求項1又は2記載の位相差素子。
- [4] 前記非液晶性の高分子薄膜層がポリメタクロイル(アクリロイル)オキシメトキシカルボニルオキシエチルアゾベンゼンからなる薄膜層である請求項1又は2記載の位相差素子。
- [5] 前記マイクロパターン状に配列されている複屈折層が、複屈折分子がマイクロパターン状に配列されている複屈折層であることを特徴とする請求項1~4のいずれかに記載の位相差素子。
- [6] 前記複屈折分子がサーモトロピック液晶性を有するネマチック液晶である請求項5 記載の位相差素子。
- [7] 前記複屈折層がリオトロピック液晶性物質である請求項5記載の位相差素子。
- [8] 基板上に光活性基を有する液晶性又は非液晶性の高分子薄膜層を形成し、該高分子薄膜層に直線偏光を照射した後、該高分子薄膜層上に、複屈折層をマイクロパターン状に配列させて形成することを特徴とする位相差素子の製造方法。
- [9] 前記光活性基が非芳香族性のN=N、非芳香族性のC=C及び非芳香族性のC=Nからなる群から選ばれる少なくとも一つの基であることを特徴と請求項8記載の位相差素子の製造方法。
- [10] 前記液晶性の高分子薄膜層が、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂又はポリ桂皮酸ビニル樹脂からなる薄膜層である請求項8又は9記載の位相差素子の製造方法。
- [11] 前記非液晶性の高分子薄膜層がポリメタクロイル(アクリロイル)オキシメトキシカル

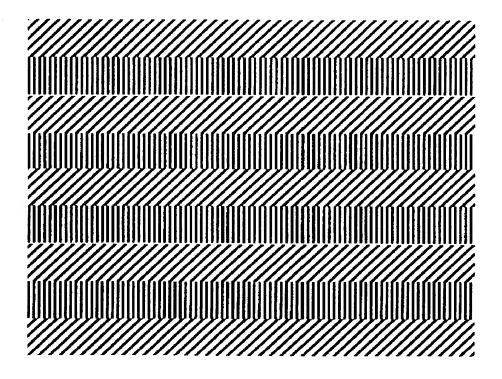
- ボニルオキシエチルアゾベンゼンからなる薄膜層であることを特徴とする請求項8~1 0のいずれかに記載の位相差素子の製造方法。
- [12] 前記複屈折層をマイクロパターン状に配列させて形成することが、複屈折分子をマイクロパターン状に配列させて形成することを特徴とする請求項8~11のいずれかに記載の位相差素子の製造方法。
- [13] 前記複屈折分子がサーモトロピック液晶性を有するネマチック液晶であることを特徴とする請求項12記載の位相差素子の製造方法。
- [14] 前記複屈折層がリオトロピック液晶性物質である請求項12記載の位相差素子の製造方法。
- [15] 前記該高分子薄膜層に直線偏光を、マイクロパターン状のマスクを介して行うことを 特徴とする請求項8~14のいずれかに記載の位相差素子の製造方法。
- [16] 基板上に光活性基を有する液晶性又は非液晶性の高分子薄膜層を形成し、該高分子薄膜層にマイクロパターン状のマスクを介して直線偏光を照射し、ついで別のマイクロパターン状のマスクを介して異なる偏光軸を有する直線偏光を照射することにより、該高分子薄膜層上に複屈折分子からなる複屈折層を設け、該複屈折分子をマイクロパターン状に配列させることを特徴とする位相差素子の製造方法。
- [17] 前記光活性基が非芳香族性のN=N、非芳香族性のC=C及び非芳香族性のC=Nからなる群から選ばれる少なくとも一つの基である請求項16記載の位相差素子の製造方法。
- [18] 前記液晶性の高分子薄膜層が、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂又はポリ桂皮酸ビニル樹脂からなる薄膜層である請求項15又は16 記載の位相差素子の製造方法。
- [19] 液晶性の高分子薄膜層がポリメタクロイル(アクリロイル)オキシメトキシカルボニル オキシエチルアゾベンゼンからなる薄膜層である請求項15又は16記載の位相差素 子の製造方法。
- [20] 前記直線偏光を照射することを、偏光性を有するレーザ光を照射することにより行われることを特徴とする請求項16記載の位相差素子の製造方法。
- [21] 液晶表示装置であって、対向する上下基板の少なくとも一方が請求項1~7のいず

れかに記載の位相差素子を有する基板である立体表示装置。

WO 2005/096041 PCT/JP2005/005848

1/2

[図1]



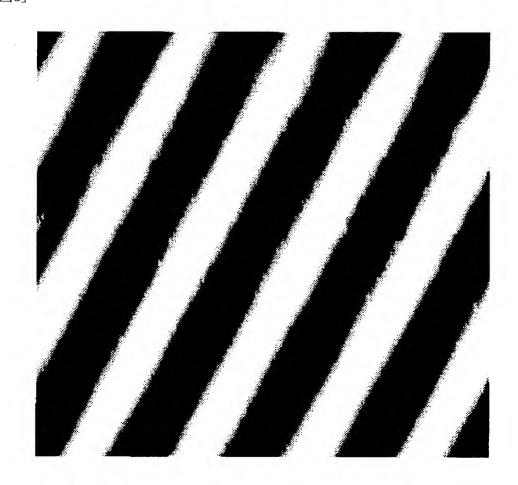




WO 2005/096041 PCT/JP2005/005848

2/2

[図3]



### INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2005/005848

		PC1/JP2	005/005848	
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl <sup>7</sup> G02B5/30, G02F1/13363, G03B35/26				
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC				
B. FIELDS SE		10		
Int.Cl <sup>7</sup>	nentation searched (classification system followed by classification syste	issification symbols) 5/26		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005				
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)				
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category*	Citation of document, with indication, where app	propriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	
Y Y	JP 9-138308 A (Sharp Corp.), 27 May, 1997 (27.05.97), Full text; all drawings & US 5861931 A & EP  JP 2001-159713 A (Zaidan Hoj: Gijutsu Senryaku Suishin Kiko General of National Institute Industrial Science and Techno 12 June, 2001 (12.06.01), Full text; all drawings & US 6541185 B1	, Director of Advanced	2-4,9-11, 17-19 1,5-8,12-16, 20,21 2-4,9-11, 17-19	
Further documents are listed in the continuation of Box C.  * Special categories of cited documents:  "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date  "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)		See patent family annex.  "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an invention cannot be considered to involve an invention of the document is		
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed  Date of the actual completion of the international search		considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  "&" document member of the same patent family  Date of mailing of the international search report  28 June, 2005 (28.06.05)		
14 Julie	e, 2005 (14.06.05)	20 Julie, 2005 (28.0	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer		
Facsimile No.		Telephone No.		

発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC)) Int.Cl.7 G02B5/30, G02F1/13363, G03B35/26

#### 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> G02B5/30, G02F1/13363, G03B35/26

#### 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報

1922-1996年

日本国公開実用新案公報

1971-2005年

日本国実用新案登録公報

1996-2005年

日本国登録実用新案公報

1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
X	JP 9-138308 A (シャープ株式会社) 1997.05.27, 全文,全図 & US 5861931 A & EP 770889 A2	2-4, 9-11, 17- 19	
Y		1, 5–8, 12–16, 20, 21	
Y	JP 2001-159713 A (財団法人科学技術戦略推進機構,経済産業省産業技術総合研究所長) 2001.06.12,全文,全図 & US 6541185 B1	2-4, 9-11, 17- 19	
		, , , , , , , , , , , , , , , , , , , ,	

#### C欄の続きにも文献が列挙されている。

### 「パテントファミリーに関する別紙を参照。

#### \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって もの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日 以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行 日若しくは他の特別な理由を確立するために引用す る文献 (理由を付す)
- 「O」ロ頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

#### の日の後に公表された文献

- 出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論 の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明 の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以 上の文献との、当業者にとって自明である組合せに よって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

#### 国際調査を完了した日

14.06.2005

国際調査報告の発送日

28.06.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁(ISA/JP)

郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号 特許庁審査官(権限のある職員)

9219

山村 浩

電話番号 03-3581-1101 内線 3271